

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 323 635

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 27699

(54) Procédé de préparation de solutions concentrées d'hydrate d'hydrazine.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 01 B 21/16.**

(22) Date de dépôt 10 septembre 1975, à 14 h 22 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 8-4-1977.

(71) Déposant : PRODUITS CHIMIQUES UGÈNE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-Pierre Schirmann, Jean Combroux et Serge Yvon Delavarenne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Constitution, 75002 PARIS CEDEX 12

La présente invention concerne un procédé d'obtention de solutions aqueuses concentrées d'hydrate d'hydrazine par hydrolyse de cétazines peu solubles dans l'eau.

Dans la préparation de l'hydrazine selon le procédé RASCHIG, il est bien connu que l'on obtient avec un rendement ne dépassant guère 60 %, des solutions contenant 1 à 2 % en poids d'hydrate d'hydrazine et environ 4 % de chlorure de sodium. La concentration de ces solutions de même que la séparation du sel, qui permettent d'obtenir des solutions concentrées commerciales, sont des opérations coûteuses qui pèsent lourdement sur l'économie du procédé.

Dans les procédés modernes de synthèse de l'hydrazine, l'oxydation de l'ammoniac est réalisée en présence d'une cétone et conduit à des cétazines avec des rendements élevés par rapport à l'agent d'oxydation mis en oeuvre. Celui-ci peut être l'eau de Javel, mais aussi le peroxyde d'hydrogène ou les percomposés qui en dérivent.

Ces cétazines, dans le cas de l'acétone et de la méthyl éthylcétone par exemple, donnent avec l'eau des mélanges azéotropiques dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau, ce qui permet une séparation et une concentration plus économiques de l'hydrazine sous cette forme combinée. Ces opérations sont encore plus aisées dans le cas de la méthyl éthylcétone ou de la méthylisobutyl cétone, car la faible solubilité des azines correspondantes dans l'eau permet une séparation directe.

Cependant l'obtention d'hydrate d'hydrazine à partir de cétazine requiert une hydrolyse qui est en général réalisée à température élevée et sous pression.

C'est ainsi que dans les brevets français 1.315.348 et 1.506.943 sont décrites des méthodes d'hydrolyse de solutions aqueuses d'azines et/ou d'hydrazones correspondantes, qui consistent à rectifier en continu dans une colonne de distillation ces solutions d'azine sous une pression de 1 à 50 bars, avec une température de pied de 100° à 250°C. En tête de la colonne distille la cétone libérée, alors qu'en pied on recueille une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine.

Toutefois, dans ces méthodes, la concentration des solutions aqueuses d'hydrate d'hydrazine obtenues est relativement faible, inférieure à 20 % et généralement de l'ordre de 10 %.

Le brevet anglais 1.211.547 décrit une méthode qui s'ap-

plique à l'hydrolyse des azines dont la solubilité dans l'eau est limitée. Elle consiste à injecter dans une colonne de distillation l'azine et l'eau séparément dans un rapport de poids allant de 1 à 4, sous une pression de 2 à 25 bars et avec une température de pied comprise entre 150 à 200°C. Compte tenu de l'existence de deux phases non miscibles dans la colonne, cette méthode nécessite, pour parvenir à un taux d'hydrolyse élevé, l'utilisation d'une colonne de distillation spéciale comportant, au niveau de l'injection, plusieurs plateaux à fort hold up pour assurer un temps de séjour relativement long des réactifs dans la zone réactionnelle.

Toutefois, la concentration des solutions d'hydrate d'hydrazine obtenues par cette méthode n'est pratiquement pas plus élevée que pour les autres brevets cités plus haut.

La demanderesse a découvert un procédé permettant de surmonter ces inconvénients.

Le nouveau procédé, objet de l'invention, permet, de façon inattendue, de réaliser un taux d'hydrolyse pratiquement quantitatif bien que mettant en oeuvre une proportion d'eau sensiblement moindre que selon l'état de la technique, et bien qu'utilisant une colonne de fractionnement du type courant ne comportant aucun dispositif spécial, et d'obtenir une solution d'hydrate d'hydrazine sensiblement plus concentrée que selon les méthodes antérieures et directement commercialisable, de titre au moins égal à 30 % en poids, et pouvant atteindre, voire dépasser 50 % en poids, pratiquement sans apparition de produits secondaire, avec un rendement en hydrazine sensiblement quantitatif et une consommation d'énergie rapportée au poids unitaire d'hydrate d'hydrazine obtenu particulièrement basse.

L'invention se rapporte à un procédé continu pour la préparation de solutions aqueuses concentrées d'hydrate d'hydrazine par hydrolyse de cétazines peu solubles dans l'eau et distillation sous pression dans une colonne de distillation permettant le fonctionnement, avec soutirage de la ou des cétones en tête et de l'hydrazine en pied, dans lequel on alimente la colonne avec la ou les cétazines et de l'eau dans un rapport molaire eau/azine compris entre 5 et 7,75, au moins égale à 5 et ne dépassant pas 7,75.

Selon l'invention, la pression dans la colonne est comprise entre 2 et 15 bars, plus particulièrement entre 7 et 12 bars.

On maintient dans le bouilleur une température comprise entre 150 et 200°C, et plus particulièrement entre 175 et 190°C.

L'invention permet d'utiliser une colonne de fractionnement de type courant, c'est-à-dire une colonne à plateaux ou à remplissage de structure simple, et plus particulièrement présentant un diamètre constant et un nombre de plateaux théoriques par unité de hauteur de colonne sensiblement uniforme aux différents niveaux de la colonne. On alimente de préférence la colonne en sa partie médiane.

Il est favorable d'introduire l'azine et l'eau séparément dans la partie médiane de la colonne, l'eau étant de préférence injectée au-dessus du niveau d'alimentation de l'azine.

En tête de la colonne de distillation on recueille avec un taux de récupération voisin de 100 % la cétone libérée ainsi que de l'eau qui, compte-tenu de leur miscibilité réduite, se séparent rapidement.

La demanderesse a trouvé favorable de recycler directement cette eau de décantation dans la colonne au niveau de l'alimentation principale.

On opère avec un taux de reflux faible généralement compris entre 0,1 et 5 et plus particulièrement entre 1 et 4. Cet aspect de l'invention, joint aux quantités minimales d'eau mises en oeuvre, est évidemment très avantageux sur le plan énergétique.

Dans le nouveau procédé les cétazines peu solubles dans l'eau correspondent à des cétones ayant de 4 à 8 atomes de carbone, et plus particulièrement la méthyl éthylcétone et la méthylisobutylcétone.

L'exemple suivant dans lequel les parties et les pourcentages sont exprimés en poids illustre de façon non limitative la portée de la présente demande.

EXEMPLE :

Dans une colonne à distiller d'une hauteur de 2,5 m et de diamètre 20 mm, garnie d'anneaux RASCHIG, on alimente en continu 28 g/h d'azine de la méthyl éthylcétone (0,2 mole) et 25,2 g/h d'eau (1,4 mole). La colonne est maintenue sous une pression de 8 bars et fonctionne sous un reflux de 0,5. Il s'établit en tête une température de 150-151°C alors que le bouilleur de la colonne est à 180°C.

Du pied de la colonne on extrait en continu 20,5 g/h d'une

solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine contenant 9,95 g d'hydrate d'hydrazine (0,199 mole), 10,55 g d'eau (0,51 mole) et des traces de composés carbonylés, ce qui correspond à une teneur en hydrate d'hydrazine de 48,5 %.

- 5 En tête de la colonne, on recueille 28,7 g/h de méthyl éthylcétone (0,39 mole) et 4 g/h d'eau (0,22 mole).

RE V E N D I C A T I O N S

1. - Procédé continu pour la préparation de solutions aqueuses concentrées d'hydrate d'hydrazine à partir de cétazines peu solubles dans l'eau par hydrolyse et distillation sous pression dans une colonne de distillation, caractérisé en ce que l'on alimente la
5 colonne avec la ou les cétazines et de l'eau dans un rapport molaire eau/azine compris entre 5 et 7,75.
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression dans la colonne est comprise entre 2 et 15 bars, plus particulièrement entre 7 et 12 bars.
- 10 3. - Procédé selon chacune des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on maintient en pied de la colonne une température comprise entre 150 et 200°C, et plus particulièrement entre 175 et 190°C.
4. - Procédé selon chacune des revendications 1 à 3, caractérisé en
15 ce que l'on utilise une colonne de fractionnement de type courant.
5. - Procédé selon chacune des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'on introduit l'azine et l'eau séparément dans la partie médiane de la colonne, l'eau étant de préférence injectée au-dessus du niveau d'alimentation de l'azine.
- 20 6. - Procédé selon chacune des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on opère avec un taux de reflux faible généralement compris entre 0,1 et 5 et plus particulièrement entre 1 et 2.
7. - Procédé selon chacune des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les cétazines peu solubles dans l'eau correspondent à
25 des cétones ayant de 4 à 8 atomes de carbone, et plus particulièrement la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone.